29. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. — М.: Высш. шк., 1973.—480 с.
30. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л.: Химия, 1970.—336 с.
31. *Ормонт Б. Ф.* Термодинамика соединений переменного состава. — В кн.: Соединения переменного состава. Л.: Химия, 1969, с. 64—174.
32. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974.—384 с.
33. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — М.: Металлургия, 1981.—336 с.
34. *Barrer R. M., Munday B. M.* Cation exchange in the synthetic zeolite K—F. — J. Chem. Soc., A, 1971, N 18, p. 2914—2921.
35. *Barrer R. M., Davies J. A., Rees L. V. C.* Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in chabazite. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, N 1, p. 219—232.
36. *Брэгг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов. — М.: Мир, 1967.—391 с.
37. *Barrer R. M., Papadopoulos R., Rees L. V. C.* Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, N 8, p. 2047—2063.
38. *Barrer R. M., Klinowski J.* Influence of framework charge density on ion exchange properties of zeolites. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1972, 68, N 10, p. 1956—1963.
39. *Barrer R. M., Klinowski J.* Theory of isomorphous replacement in aluminosilicates. — Phil. Trans. Roy. Soc., A, 1977, 285, № 1329, p. 637—676.
40. *Lecher J. R.* The statistics of the hydrogen-palladium system. — Proc. Camb. Phil. Soc., 1937, 33, p. 518—523.
41. *Fletcher P., Townsend R. P.* Exchange of ammonium and sodium ions in synthetic faujasites. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1982, 78, N 6, p. 1741—1753.
42. *Barrer R. M., Rees L. V. C., Shamsuzzona M.* Thermochemistry and thermodynamics of ion exchange in a near-faujasite. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, N 2, p. 629—643.
43. *Sherry H. S.* The ion-exchange properties of zeolites. 1. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. — J. Phys. Chem., 1966, 70, N 4, p. 1158—1168.
44. *Sherry H. S.* Cation exchange on zeolites. — In: Molecular sieve Zeolite-1: The second Intern. Conf. (Worcester, Mass., Sept., 1970). Washington: Amer. Chem. Soc., 1971, p. 350—378.
45. *Eisenman G.* Cation selective glass electrodes and their mode of operation. — Biophys. J., 1962, 2, N 2, Pt 2, p. 259—323.
46. *Жданов С. П.* Катионный обмен на цеолитах и его специфические особенности. — В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974, с. 124—140.
47. *Barrer R. M., Klinowski J.* Order-disorder model cation exchange in silicates. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979, 43, N 5, p. 755—766.
48. *Hijmans J., de Boer J.* An approximation method for order-disorder problems. — Physica, 1955, 21, N 6, p. 471—516.
49. *Sawhney B. L.* Interstratification in vermiculite. — In: Clays and Clay Minerals, Proc. 15th Natl. Conf. Oxford: Pergamon Press, 1967, p. 75—84.
50. *Адсорбционные* и рентгенографические исследования органозамещенных слоистых силикатов / А. И. Жукова, С. В. Бондаренко, Э. В. Шаркина, В. М. Руденко, Ю. И. Тарасевич. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1977, 9, с. 9—17.
51. *Градусов Б. П.* Минералы со смешанослойной структурой в почвах. — М.: Наука, 1976.—128 с.
52. *Дриц В. А., Сахаров Б. А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. — М.: Наука, 1976.—256 с.
53. *Sato M.* Structure of interstratified (mixed-Layer) minerals. — Nature, 1965, 208, N 5005, p. 70—71.
54. *Zen E-an.* Mixed — layer minerals as one-dimensional crystals. — Amer. Mineral., 1967, 52, N 5/6, p. 635—660.
55. *Электронная* микроскопия в минералогии / Под общ. ред. Г. Р. Вэнка. — М.: Мир, 1979.—543 с.
56. *Сметанникова О. Г., Каменцев И. Е., Хисина Н. Р.* Особенности определения состава и Al—Si упорядоченности в криптопертитах щелочных полевых шпатов. — Геохимия, 1982, № 9, с. 1318—1332.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, г. Киев

Поступила
20.05.83

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ФИКСИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ИОНИТА НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ИОНОВ. ФИКСИРОВАННАЯ СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ

В. Н. Шилов, Н. И. Жарких, Н. П. Бондаренко

Изучение кинетики (поведения в неравновесных условиях) ионов в ионитах — одна из важных задач, возникающая при использовании ионообменных материалов (таких, как гранулированные иониты и ионообменные мембраны) в различных технологических процессах. Выяснение связи между физико-химическими свойствами ионита и характеристиками ионов, с одной стороны, и особенностями движения последних в первом — с другой, позволяет глубже понять механизм функционирования ионита в том или ином процессе, позволяет ставить задачи о получении ионитов с оптимальным сочетанием свойств. Исследование стадии внутренней диффузии при ионном обмене или электропроводности и чисел переноса мембран для электродиализа непосредственно приводит к сформулированной проблеме.

Другая сторона этой проблемы имеет связь с предметами, на первый взгляд далекими от упомянутых выше — именно с вопросом строения равновесного двойного слоя (ДС) на заряженной поверхности, свойств плотной части ДС (слоя Штерна), связывания и подвижности про-

тивоионов в слое Штерна, влияния этого связывания на электроповерхностные явления и опять-таки — на процессы разделения с использованием заряженных мембран.

Вопрос о связывании противоионов в слое Штерна не может быть полностью решен на основе чисто равновесного подхода, поскольку само определение связанного и свободного противоионов должно включать их кинетические свойства. Обычно считается, что свободные противоионы диффундируют в любом направлении, и коэффициент диффузии для них не отличается от объемного; о диффузии связанных противоионов высказываются различные гипотезы; они вообще неспособны к диффузии (модель Фрейндлиха); могут диффундировать только вдоль границы раздела фаз (модель Шварца) или свободно диффундировать в любом направлении. Обзор этих моделей и их влияние на свойства дисперсных систем описаны в [1, 2].

Построение даже простейших кинетических теорий ДС на микроскопическом уровне представляет собой очень сложную задачу; доступным уровнем теории является макроскопический, в котором кинетические свойства микрочастиц при помощи уравнений диффузии описываются феноменологически. В данной работе на базе этого подхода развивается теория влияния заряда ДС на интегральные (наблюдаемые) коэффициенты диффузии в мембране.

Качественный анализ движения ионов в ионите. С точки зрения термодинамики необратимых процессов коэффициент диффузии следует определить так [3]:

$$j^{\pm} = -L^{\pm}\frac{d\mu_1^{\pm}}{dx}\bigg|_{\mu^{\mp}=0} = -D^{\pm}\bar{c}^{\pm}\frac{d\mu_1^{\pm}}{dx}\bigg|_{\mu_1^{\mp}=0}, \quad (1)$$

где $L^{\pm}$ — кинетические коэффициенты; $j^{\pm}$ — потоки ионов (катионов или анионов); $\mu_1^{\pm}$ — потоковые химические потенциалы (части полных химических потенциалов $\mu^{\pm}$, обусловливающие протекание неравновесных процессов)

$$\mu_1^{\pm} = RT\,(\tilde{c}_1 \pm z^{\pm}\tilde{\varphi}_1), \quad (2)$$

где $\tilde{c}_1 = c_1/c_0$ — безразмерная потоковая концентрация электролита; $\tilde{\varphi}_1 = F\varphi_1/(RT)$ — безразмерный потоковый электрический потенциал; c_0 — концентрация равновесного с системой электролита; $\bar{c}^{\pm}$ — средняя концентрация ионов в системе

$$\bar{c}^{\pm} = \frac{1}{V}\iiint c^{\pm}(r)\,dv, \quad (3)$$

где интеграл распространен на физически малый объем, для которого записано определение (1); $D^{\pm}$ — коэффициенты диффузии.

Левое равенство в (1) является символическим отражением представления о «черном ящике», которым широко оперирует термодинамика неравновесных процессов. На основе этого равенства можно установить только, как откликнется система («черный ящик») на приложение внешних воздействий, и никакой информации о физике порождения отклика оно не несет. Правое равенство в (1) не является чисто термодинамическим; механизм возникновения отклика (потока), символизируемый этим равенством, можно расшифровать так: под действием внешней силы, равной $-d\mu_1^{\pm}/dx$, каждый ион в системе начинает двигаться со средней скоростью $v^{\pm} \sim -d\mu_1^{\pm}/dx$; коэффициент пропорциональности обозначим через $D^{\pm}$

$$v^{\pm} = -D^{\pm}d\mu_1^{\pm}/dx.$$

В таком случае суммарный поток ионов $j^{\pm}$ равен произведению скорости движения отдельного иона на их концентрацию

$$j^{\pm} = \bar{c}^{\pm}v^{\pm} = -D^{\pm}\bar{c}^{\pm}\frac{d\mu_1^{\pm}}{dx}.$$

Таким образом, представление кинетических коэффициентов в виде произведения двух факторов

$$L^{\pm} = D^{\pm}\bar{c}^{\pm} \quad (4)$$

не произвольно; оно основано на физическом предположении о независимости движения каждого из носителей от наличия остальных (тогда $D^{\pm}$ не зависят от концентрации), от их движения (тогда $D^{\pm}$ не зависят от градиентов $\mu_1^{\pm}$); наконец, выражение (4) предполагает, что все ионы движутся в среднем одинаково. (Электропроводность $K = F^2/RT\,(D^+c^+z^+ + c^-z^-D^-)$ нельзя представить, подобно (4), в виде:

$$K = F^2/RT\tilde{D}\bar{c},$$

где $\bar{c} = z^+c^+ + z^-c^-$ — полное число носителей заряда; $\tilde{D}$ — эффективная подвижность, поскольку в электропроводность дают вклад и катионы, и анионы, а движутся они по-разному).

Таким образом, определение коэффициента диффузии, которым мы будем пользоваться,

$$D^{\pm} = -\frac{j^{\pm}}{\bar{c}^{\pm}\dfrac{d\mu_1^{\pm}}{dx}\bigg|_{\mu^{\mp}=0}} \quad (5)$$

включает в себя как термодинамические требования, так и некоторые предположения о характере движения ионов.

Соотношение (5) одинаково описывает как локальный коэффициент диффузии (далее обо-

значаемый $D^{\pm}$ и полагаемый равным объемному), так и макроскопический, интегральный коэффициент диффузии, характеризующий поток через мембрану в целом (далее обозначаемый $D_m^{\pm}$, где индекс m означает макроскопический, мембранный); но смысл входящих в правую часть (5) величин при этом различен: в первом случае — это локальные величины (потоки, градиенты, средние концентрации), во втором — интегральные (ряд идей из [4] использован здесь).

По каким же причинам $D_m^{\pm}$ могут отличаться от $D^{\pm}$? Первой из возможных причин является недиффузионный механизм переноса ионов в ионите в локальном масштабе, т. е. неприменимость уравнения (1) к этому масштабу. (Обусловленная, например, тем, что на расстояниях порядка элементарной длины движения иона представление о сплошной среде и статистическом ансамбле неприменимо.) Можно, однако, надеяться, что этот сугубо микроскопический механизм не играет решающей роли, и его можно игнорировать.

Второй причиной можно считать чисто геометрический фактор: ионы при своем движении должны обтекать скелет мембраны, что тормозит их движение. Этот фактор легко поддается оценке на основе теории проводимости смесей, например, формулы Максвелла [2]; представляя скелет в виде решетки сферических частиц, получим

$$D_m^{\pm} = D^{\pm}/(1 + \alpha/2), \tag{6}$$

где α — объемная доля клетки. Из (6) видно, что поскольку $0 \leqslant \alpha < 1$, геометрический фактор снижает коэффициент диффузии не более чем в 1,5 раза. Поэтому в нулевом приближении чисто геометрический фактор может быть исключен из числа причин сильного изменения коэффициента диффузии именно противоионов [5].

Остаются две причины этого явления: замедление диффузии за счет действия электрического поля фиксированных зарядов мембраны и торможение противоионов за счет адсорбции их на фиксированных зарядах и последующей их десорбции (собственно связывание). Последняя причина может существенно влиять на $D_m^{\pm}$ только в том случае, когда характерное время связывания τ_b (состоящее из времени адсорбции, пребывания в адсорбированном состоянии и десорбции) равно по порядку величины времени диффузии противоиона от одного фиксированного заряда до другого τ_d

$$\tau_b \sim \tau_d.$$

При $\tau_b \ll \tau_d$ короткие остановки в движении противоиона несущественны; при $\tau_b \gg \tau_d$ в некотором приближении можно считать связанные противоионы вообще неподвижными (при этом нарушаются предпосылки соотношения (4); вклад связанных противоионов надо учитывать отдельно). Построение оценок и тем более количественных формул для τ_b — сложная задача химической кинетики (некоторые соображения о связи коэффициентов диффузии с константами нестойкости комплексов фиксированный ион — противоион приведены в [5]; развитие этой идеи на основе какой-либо феноменологической теории, описывающей кинетику комплексообразования, представляется наиболее перспективным путем изучения связи химической природы ионов и их кинетических свойств в мембранах).

Можно поэтому предложить следующий путь: получить возможно более точную теоретическую оценку тормозящего действия электрических полей и сравнить ее с экспериментально полученными зависимостями; тем самым будет получена надежная оценка относительного вклада других эффектов в общее торможение ионов и будет создана основа для дальнейших теоретических исследований связывания противоионов.

Таким образом, звеном, за которое проще всего ухватиться в исследовании такой сложной проблемы, является построение макроскопической теории диффузии в неоднородном электрическом поле фиксированных зарядов. Рассмотрим более детально физику этого процесса. Скорость движения иона изменяется, если он, помимо перепада концентрации, подвергается еще и действию электрических полей. Большой вклад их в коэффициент диффузии возможен только тогда, когда сами электрические поля достаточно велики. Это условие выполняется в окрестности фиксированных зарядов, поля которых представляют собой потенциальные ямы для противоионов и потенциальные горы для коионов. Но движение в сторону уменьшения потенциальной энергии происходит быстро и не может существенно ускорить общее движение; как всегда при последовательно протекающем процессе, общая скорость определяется скоростью самого медленного этапа. Таким этапом является подъем на потенциальную гору для коионов и подъем из потенциальной ямы для противоионов. Ясно, что для противоионов этот этап гораздо важнее, так как потоки ионов при диффузии втягиваются в области, где равновесная концентрация таких ионов выше. Для коионов она выше вдали от фиксированных зарядов, поэтому потоки коионов имеют возможность обтекать препятствия, и каждому отдельному коиону сравнительно редко приходится преодолевать горы. Равновесная концентрация противоионов, напротив, повышена вблизи фиксированных зарядов, и основная часть потоков противоионов затекает в потенциальные ямы. Можно

сказать, что каждый отдельный противоион останавливается в каждой потенциальной яме на своем пути.

Таким образом, для проявления эффекта торможения электрическим полем необходимо, чтобы равновесный потенциал ДС изменялся внутри мембраны (в гомогенном пределе доннановский потенциал полагается постоянным). Это соответствует выполнению условия

$$\varkappa l \gtrsim 1, \tag{7}$$

где $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус; l — характерный размер капилляров мембраны. Совместно с требованием большой глубины потенциальной ямы

$$|\tilde{\zeta}| = \left| \frac{F\zeta}{RT} \right| \gtrsim 1 \tag{8}$$

(ζ — потенциал стенки капилляра) условие (7) определяет область параметров ДС, в которой существенна его поляризация [1]. Поэтому рассматриваемый эффект торможения можно назвать поляризационным (релаксационным). Это название указывает на связь эффекта с явлением поляризации ДС. С такой точки зрения физику его можно пояснить следующим образом: потоки ионов поляризуют равновесный ДС и вызывают концентрационные и электрические поляризационные поля, которые уменьшают исходные потоки. Это уменьшение и наблюдается как снижение коэффициентов диффузии.

Прежде чем перейти к изложению количественных аспектов теории, остановимся еще на одном важном вопросе: возможно ли релаксационное торможение при $\varkappa l<1$? Ситуация, когда расстояние между ионогенными группами меньше дебаевского радиуса, нередка для ионитов. В этом случае эффект может проявиться для неоднородных ионитов (существование такой неоднородности и важное ее значение для свойств ионитов доказано в [5, 6]). Трехпроводная модель ионита, обсуждаемая в этих книгах, дает феноменологическое описание влияния неоднородности на кинетические свойства ионитов. В ней ионит представляется смешанным (последовательным и параллельным) соединением различных проводящих фаз: геля ионита и объемного раствора электролита; в ней не учитывается возможность поляризации диффузного ДС на границе гель — раствор и вообще каких бы то ни было концентрационных явлений. Вклад же этой поляризации может быть весьма заметным, поскольку исследования структуры ионитов при помощи малоуглового рентгеновского рассеяния (об этом новом в исследовании ионитов методе [7]) показывают, что в гранулах ионита есть два характерных масштаба неоднородности: 1 и 5 нм [8]. Следовательно, даже если расстояние между двумя соседними ионогенными группами меньше радиуса дебаевской атмосферы, то все равно в ионите есть неоднородности с масштабом порядка или больше этого радиуса, и анализ их поляризации необходим.

Одномерная ячеечная модель. Ячеечная модель концентрированных дисперсных систем (мембран) [4] является в настоящее время лучшей из моделей, позволяющих рассчитывать поляризацию ДС и ее влияние на кинетические свойства мембран. Она достаточно хорошо описывает структуру мембраны, неоднородность распределения равновесного потенциала ДС, неодномерность потоков в мембране и, как следствие, — поляризацию ДС. Однако расчет поляризационных явлений для сферических или цилиндрических ячеек, даже при всех облегчениях, вносимых ячеечной моделью, все еще остается достаточно сложной задачей. Поэтому в качестве первого шага в этом направлении следует отказаться от части преимущества, даваемой трехмерной ячеечной моделью, и перейти к одномерной модели, допускающей точное аналитическое решение.

Рассматривая кинетические свойства в масштабах неоднородности на базе макроскопического подхода уравнений диффузии, естественно и равновесные характеристики описывать макроскопически. Такое описание позволяет учесть влияние внешнего электролита и взаимное влияние свободных ионов на распределение потенциала и заряда вблизи фиксированных зарядов и дается уравнением Пуассона — Больцмана. Конечно, при размерах неоднородностей порядка 1 нм этот подход не дает строгой количественной теории и оправдан только как способ, дающий основные качественные особенности описываемых явлений.

Смоделируем мембрану серией тонких пластин, удаленных друг от друга на расстояние $h=2l$ (рис. 1) и ориентированных поперек потока. Между пластинами, заряженными до одинакового потенциала ζ, находится равновесный

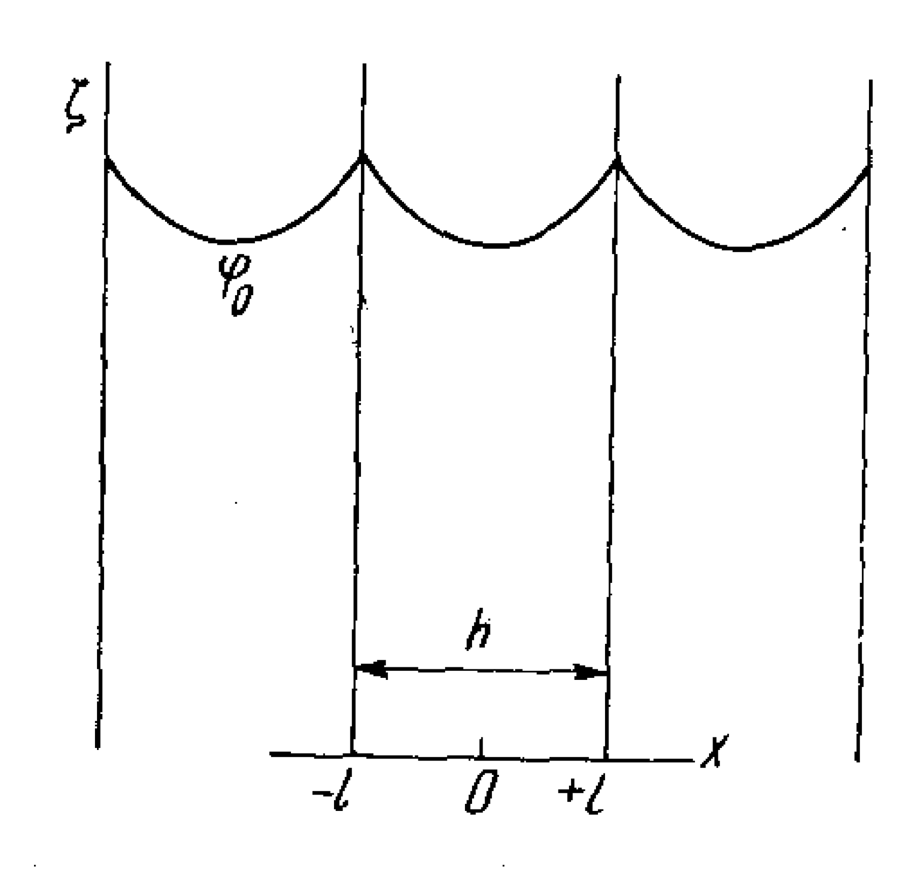


Рис. 1. Профиль равновесного потенциала двойного слоя в одномерной ячеечной модели.

ДС, потенциал которого определяется уравнением Пуассона — Больцмана.

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}_{eq}}{dy^2} = \frac{\exp(z^-\tilde{\varphi}_{eq}) - \exp(-z^+\tilde{\varphi}_{eq})}{z^+ + z^-}, \qquad (9)$$

где $y = \varkappa x$ — безразмерная координата; $z^\pm$ — отношение заряда положительных и отрицательных ионов к заряду электрона, взятое с положительным знаком. Дальше эта величина всюду условно называется валентностью.

Краевые условия для (9) суть

$$\left.\frac{d\tilde{\varphi}_{eq}}{dy}\right|_{y=0} = 0, \quad \tilde{\varphi}_{eq}\big|_{y=\pm\varkappa l} = \tilde{\zeta}. \qquad (10)$$

Сами пластины будем считать полностью проницаемыми для ионов, их единственное назначение — нести фиксированные заряды, создавать потенциальную гребенку.

Локальные уравнения для потоков ионов $\operatorname{div}\vec{j}^\pm = 0$ в одномерном случае имеют очевидные решения

$$j^\pm = -D^\pm c^\pm(x)\, d\mu_1^\pm(x)/dx = \text{const}, \qquad (11)$$

где $c^\pm(x) = c_0 \exp(\mp z^\pm \tilde{\varphi}_{eq}(x))/z^\pm$ — локальные концентрации ионов. Краевые условия для интегрирования уравнений (11) являются аналогами формул связи локальных и ячеечных величин

$$\begin{cases} \mu_1^\pm(-l) = 0, \\ \mu_1^\pm(l) = 2\Phi^\pm l, \end{cases} \qquad (12)$$

где $\Phi^\pm = (d\mu_1^\pm/dx)_{яч}$ — ячеечные градиенты химических потенциалов. Решение системы (11, 12) дает связь потоков ионов с силами

$$\Phi^\pm = \frac{j^\pm}{D^\pm} \cdot \overline{\left(\frac{1}{c^\pm}\right)}, \qquad (13)$$

где на последнем месте стоит средняя обратная концентрация ионов

$$\overline{\left(\frac{1}{c^\pm}\right)} = \frac{1}{2l}\int_{-l}^{l} \frac{dx}{c^\pm(x)}. \qquad (14)$$

Подставив (13) в определение (5), получим формулу для $D_m^\pm$

$$D_m^\pm = D^\pm/(\bar{c}^\pm\, \overline{(1/c^\pm)}), \qquad (15)$$

где средняя концентрация ионов равна

$$\bar{c}^\pm = \frac{1}{2l}\int_{-l}^{l} c^\pm(x)\,dx. \qquad (16)$$

Для вычисления средних (14, 16) необходимо решить краевую задачу (9, 10) и подставить $\tilde{\varphi}_{eq}$ в интегралы. Проще, однако, перейти в (14, 16) к интегрированию по потенциалу; выполнив замену, получим

$$D_m^\pm = \frac{D^\pm}{(1 + \Gamma_0^\pm)(1 + \bar{\Gamma}_0^\pm)}, \qquad (17)$$

где

$$\Gamma_0^\pm = \frac{1}{\varkappa l}\sqrt{\frac{z^+z^-(z^+ + z^-)}{2}} \times$$

$$\times \int_{\tilde{\varphi}_0}^{\tilde{\zeta}} \frac{(\exp(\mp z^\pm\chi) - 1)\,d\chi}{\sqrt{z^+(e^{z^-\chi} - e^{z^-\tilde{\varphi}_0}) + z^-(e^{-z^+\chi} - e^{-z^+\tilde{\varphi}_0})}}, \qquad (18)$$

$$\bar{\Gamma}_0^\pm = \frac{1}{\varkappa l}\sqrt{\frac{z^+z^-(z^+ + z^-)}{2}} \times$$

$$\times \int_{\tilde{\varphi}_0}^{\tilde{\zeta}} \frac{(\exp(\pm z^\pm\chi) - 1)\,d\chi}{\sqrt{z^+(e^{z^-\chi} - e^{z^-\tilde{\varphi}_0}) + z^-(e^{-z^+\chi} - e^{-z^+\tilde{\varphi}_0})}} \qquad (19)$$

(заметим, что $\Gamma_0^\pm$ — относительные адсорбции в диффузном ДС). В (18, 19) $\tilde{\varphi}_0 = \tilde{\varphi}_{eq}(0)$ — потенциал в центре зазора между пластинами и определяется из трансцендентного уравнения

$$1 = \frac{1}{\varkappa l}\sqrt{\frac{z^+z^-(z^+ + z^-)}{2}} \times$$

$$\times \int_{\tilde{\varphi}_0}^{\tilde{\zeta}} \frac{d\chi}{\sqrt{z^+(e^{z^-\chi} - e^{z^-\tilde{\varphi}_0}) + z^-(e^{-z^+\chi} - e^{-z^+\tilde{\varphi}_0})}}, \qquad (20)$$

которое заведомо имеет единственное решение, так как интеграл в (20) монотонно возрастает от нуля при $\tilde{\varphi}_0 = \tilde{\zeta}$ до бесконечности при $\tilde{\varphi}_0 = 0$. Для симметричного электролита $\bar{\Gamma}_0^\pm = \Gamma_0^\pm$ необходимо вычислять только один интеграл (18).

Формулы (17—20), дающие ответ поставленной задачи, справедливы при любых значениях входящих в них параметров (в этом смысле данное решение является точным). В общем случае значения по этим формулам необходимо определять численно, однако для неперекрывающихся ДС и симметричного электролита $\Gamma_0^\pm$ вычислены в [1]:

$$\Gamma_0^\pm = 4/(\exp(\mp z\tilde{\zeta}/2) - 1)/\varkappa h$$

и

$$D_m^\pm = D^\pm/(1 + 4\,\mathrm{Rel}), \qquad (21)$$

где $\mathrm{Rel} = 2(ch(z\tilde{\zeta}/2) - 1)/\varkappa h$ — поляризационный критерий. Формула (21) справедлива при $\varkappa h \gtrsim 10$.

Обсуждение результатов. Прежде чем перейти к анализу результатов вычислений, отметим

очевидный недостаток принятой модели мембраны: в ней в силу одномерности потоков как противоионы, так и коионы вынуждены одинаково часто преодолевать препятствия. Этим объясняется приблизительно равное снижение подвижности ко- и противоионов. С другой стороны, даже из простой формулы (21) видно, что эффект может быть сильным: снижение $D_m^{\pm}$ может достичь десятков раз и более. Для капилляров, ориентированных вдоль поля, локальной поляризации ДС нет, и нет торможения диффузии. Рассмотренная модель в отношении условий для развития поляризации ДС является предельным случаем, противоположным случаю капилляров, ориентированных вдоль потока. Сильное различие величины эффекта в этих предельных случаях, завышение эффекта для коионов говорят о необходимости расчета релаксационного торможения в модели сферических ячеек (как и всякое явление, обусловленное поляризацией ДС, оно весьма чувствительно к геометрии системы).

Вместе с тем исследование коэффициентов диффузии коионов может дать дополнительные сведения о структуре ионитов [5]. В ионитах с высокой степенью однородности коионы вынуждены преодолевать потенциальные барьеры, и их движение тормозится. В ионитах с ярко выраженной неоднородностью коионы могут обтекать участки с высокой плотностью фиксированного заряда и двигаться быстрее. Теоретическими моделями этих двух ситуаций служат соответственно рассматриваемая одномерная ячеечная модель и модель сферических ячеек. Таким образом, расчет различных вариантов ячеечной модели может придать количественный характер изложенным соображениям.

Из формулы (15) следует общий вывод, что релаксация не может повысить коэффициент диффузии. Чтобы показать это, запишем неравенство Коши — Буняковского [9]

$$\left[\int_a^b f(x)\,g(x)\,dx\right]^2 \leqslant \int_a^b f^2(x)\,dx \int_a^b g^2(x)\,dx \qquad (22)$$

и положим в нее $a=-l$; $b=l$; $f(x)=\sqrt{c^{\pm}(x)}$; $g(x)=1/\sqrt{c^{\pm}(x)}$. Тогда (22) принимает вид:

$$\frac{1}{(2l)^2}\int_{-l}^{l} c^{\pm}(x)\,dx\cdot\int_{-l}^{l}\frac{dx}{c^{\pm}(x)} \geqslant 1, \qquad (23)$$

откуда $D_m^{\pm} \leqslant D^{\pm}$ (причем равенство достигается только при $c^{\pm}(x)=\mathrm{const}$).

Общей закономерностью является резкий рост торможения с ростом валентности противоиона.

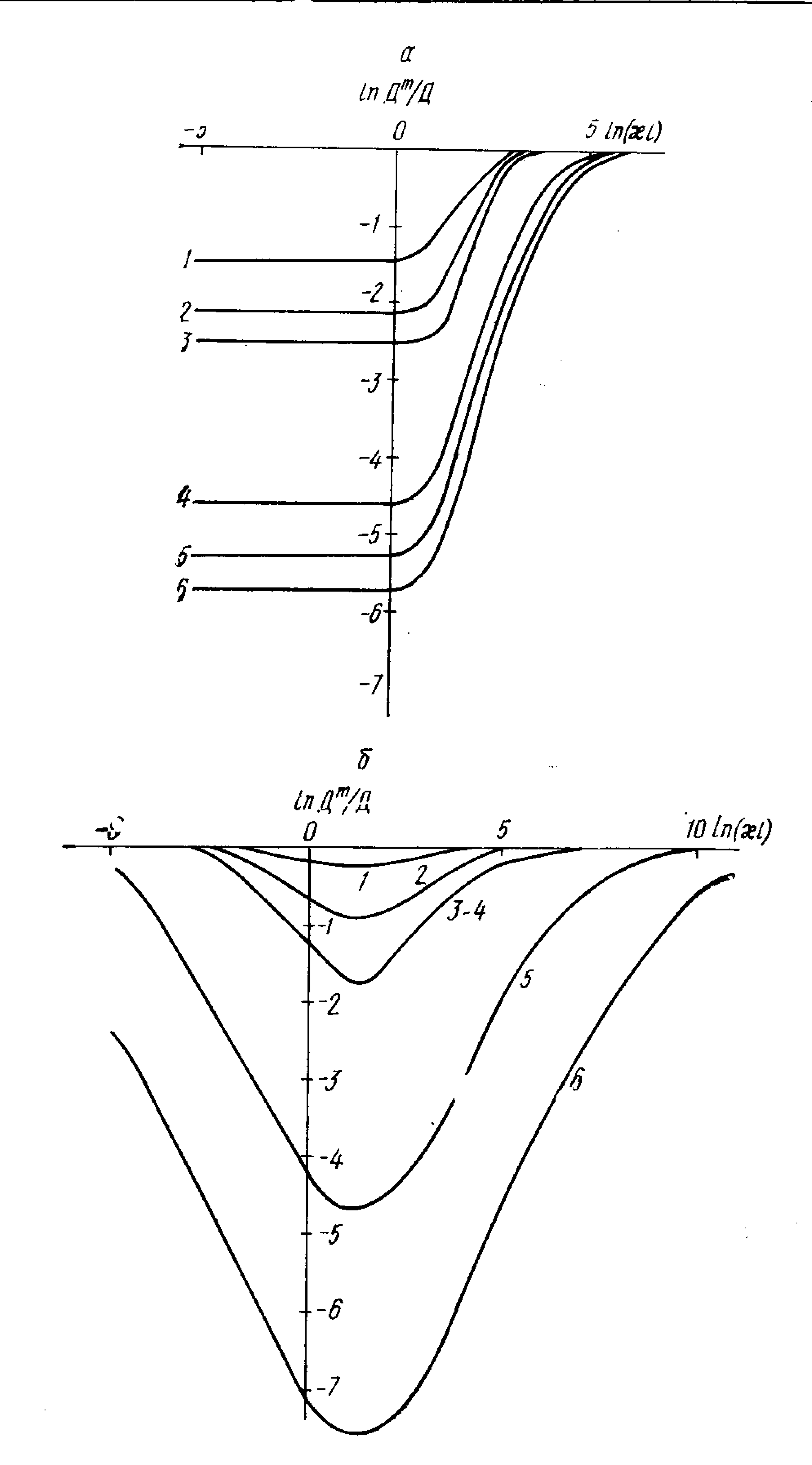


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии противоионов в ионите от концентрации электролита (z^- равно 1 (1, 4), 2 (2, 5), 3 (3, 6): *а* — при постоянном заряде матрицы $\tilde{\sigma}$ равном 20 (1—3), 500 (4—6); *б* — при постоянном потенциале матрицы $\tilde{\zeta}$ равном 2 (1—3), 6 (4—6).

Например, из формулы (21) при $\varkappa h=10$ и умеренном потенциале $\tilde{\zeta}=2$ следует, что $D_m^- = 0{,}7\,D^-$ при $z^-=1$; $D_m^-=0{,}31\,D^-$ при $z^-=2$; $D_m^-=0{,}12\,D^-$ при $z^-=3$. Это объясняется тем, что многовалентные противоионы гораздо сильнее концентрируются к стенкам, чем одновалентные, и крутизна ямы (т. е. скорость изменения концентрации с расстоянием от стенки) для них гораздо выше (при неизменной толщине ДС). Соответственно для них поляризация выражена гораздо сильнее, так как сравнительно небольшие перепады равновесного потенциала приво-

дят к большим перепадам равновесной концентрации. Таким образом, многочисленные экспериментальные факты о зависимости торможения диффузии от валентности могут быть объяснены посредством чисто макроскопического механизма поляризации внутренних ДС в ионите.

Рассмотрим зависимость $D_m^{\pm}$ от концентрации электролита (толщины ДС или $\varkappa h$), изображенную на рис. 2. Для анализа этой зависимости необходимо конкретизировать представления о природе фиксированных зарядов. Дело в том, что в области сильного перекрытия ДС предельные случаи постоянства поверхностного заряда (см. рис. 2, *а*) и потенциала (см. рис. 2, *б*) приводят к очень различным результатам: в первом случае коэффициент диффузии монотонно растет с ростом концентрации, во втором — проходит через минимум. (В рассматриваемой области параметров эти предельные случаи дают резко различные результаты также и в электроосмосе [10] и в расклинивающем давлении ДС [11].) Такое поведение объясняется формулой (23): для постоянного потенциала $c^{\pm}(x)$ однородны как при очень тонком ДС (область ДС не дает вклада в интегралы), так и при очень толстом — профиль потенциала становится более пологим, потенциальные ямы исчезают. Постоянство заряда означает постоянство угла наклона зависимости $\varphi_{eq}(x)$ на поверхности, несущей заряд; в этом случае ямы не могут исчезнуть при сколь угодно толстом ДС.

Режим постоянства фиксированного заряда (обменной емкости) естественно ожидать у сильнокислотных или сильноосновных ионитов, у которых степень диссоциации ионогенных групп близка к единице и слабо зависит от посторонних влияний. Режим постоянства потенциала, можно считать, моделирует свойства ионитов, у которых степень диссоциации сильно зависит от концентрации продуктов диссоциации (в данном случае — противоионов). Экспериментальные данные, однако, по большей части говорят о зависимости типа рис. 2, *а*, что может быть следствием как постоянства заряда, так и постоянства потенциала (справа от области минимума). Интересно поэтому осуществить комплексные исследования коэффициентов диффузии, электроосмотического переноса и набухания в максимально широкой области концентраций; интерпретация таких экспериментов на базе ячеечной модели позволит количественно характеризовать ДС в ионитах.

Положение минимума на кривых рис. 2, *б* — при $\varkappa l \approx 3{,}77$ — слабо зависит от прочих параметров и совпадает приблизительно с областью максимального поляризационного торможения электрофореза [1]. Анализ расчетов по формуле (15) показывает, что глубина этого минимума удовлетворительно приближается одной из полуэмпирических формул (с возрастающей погрешностью)

$$\frac{D_m^{\pm}}{D^{\pm}} = \frac{1}{1 + 0{,}506\left(ch\,\dfrac{z\tilde{\zeta}}{2} - 1\right)} \approx$$

$$\approx \frac{2}{1 + ch\,\dfrac{z\tilde{\zeta}}{2}} \approx 4e^{-\frac{|z\tilde{\zeta}|}{2}}. \quad (24)$$

Минимальное значение коэффициента диффузии при заданном заряде можно определить используя приближение исключенных коионов, поскольку при достаточно малых $\varkappa l$ потенциал $\tilde{\varphi}_0$ велик. Пусть $|\tilde{\varphi}_0| \gg 1$, представим $\tilde{\varphi}_{eq}$ в виде

$$\tilde{\varphi}_{eq} = \tilde{\varphi}_0 + \tilde{\varphi}_d.$$

Уравнение (9) для φ_{eq} превращается в уравнение для φ_d

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}_d}{dy^2} = \frac{\exp(z\tilde{\varphi}_0)\exp(z\tilde{\varphi}_d)}{2z} \quad (25)$$

(здесь $z^+ = z^- = z$). Решение (25) при условиях $d\tilde{\varphi}_d/dy|_{y=0} = 0$; $\tilde{\varphi}_d|_{y=0} = 0$ имеет вид

$$\varphi_d = -\frac{2}{z}\ln\left(\cos\frac{Ay}{\varkappa l}\right),$$

где $A = \varkappa l e^{\frac{z\tilde{\varphi}_0}{2}}/2$. Выражая A через поверхностную плотность заряда σ при помощи соотношения

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{2\pi}\frac{d\varphi_{eq}}{dx}\bigg|_{x=\pm l} = \frac{\varepsilon RT\varkappa}{2\pi F}\frac{d\varphi_d}{dy}\bigg|_{y=\pm\varkappa l}$$

придем к трансцендентному уравнению для A

$$A\,\mathrm{tg}\,A = \tilde{\sigma}z, \quad (26)$$

где $\tilde{\sigma} = \pi F\sigma l/\varepsilon RT$ — безразмерный заряд. Вычисляя в принятом приближении интегралы в (14 — 16), получим формулу

$$\frac{D_m^{\pm}}{D^{\pm}} = \frac{2A^2}{A\,\mathrm{tg}\,A + \sin^2 A}. \quad (27)$$

При высоких значениях $\tilde{\sigma}$ решение можно представить, как

$$\frac{D_m^{\pm}}{D^{\pm}} \approx \frac{2\,\mathrm{arctg}^2\,\dfrac{2\tilde{\sigma}z}{\pi}}{1 + \tilde{\sigma}z} \approx \frac{\pi^2}{2\tilde{\sigma}z}, \quad (28)$$

т. е. коэффициент диффузии при малых концентрациях и больших зарядах обратно пропорционален заряду мембраны и валентности ионов.

Важным следствием формул (17, 21) является обоснование неравенств (7, 8), указывающих область сильного эффекта торможения; результаты числовых расчетов позволяют уточнить наиболее интересный интервал толщин ДС: $0{,}5 \leqslant \varkappa h \leqslant 20$. Эти неравенства могут служить как для оценки возможности проявления эффекта в конкретной системе, так и в качестве ориентира при дальнейшем развитии теории.

Формулы (17, 21) дают оценку эффекта торможения сверху (а $D_m^{\pm}$ — соответственно, снизу). Чтобы убедиться в этом, выпишем формулы, аналогичные (21) по области применения (тонкий ДС), но полученные для сферических частиц

$$\frac{D_m^{\pm}}{D^{\pm}} = 2\,\frac{1+\Gamma_0^{\pm}-(1-2\Gamma_0^{\pm})\,\alpha}{2(1+\Gamma_0^{\pm})+(1-2\Gamma_0^{\pm})\,\alpha}\times \times\frac{1}{1-\alpha+3\alpha\Gamma_0^{\pm}} \quad (29)$$

цилиндрических частиц, ориентированных поперек потока

$$\frac{D_m^{\pm}}{D^{\pm}} = \frac{1+2\Gamma_0^{\pm}-\alpha(1-2\Gamma_0^{\pm})}{1+2\Gamma_0^{\pm}+\alpha(1-2\Gamma_0^{\pm})}\times \times\frac{1}{1-\alpha+2\alpha\Gamma_0^{\pm}} \quad (30)$$

по методу, изложенному в [4].

При высоких Rel формулы (29, 30) для противоионов дают соответственно

$$\frac{D_m^{-}}{D^{-}} = \frac{1+2\alpha}{1-\alpha}\cdot\frac{1}{6\alpha\,\mathrm{Rel}},$$
$$\frac{D_m^{-}}{D^{-}} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}\cdot\frac{1}{4\alpha\,\mathrm{Rel}}, \quad (31)$$

а для коионов $D_m^{+}=D^{+}$. Из (31) видно, что зависимость D_m^{+} от объемной доли проходит через минимум. Такая зависимость объясняется противодействием двух тенденций. С одной стороны, увеличение α снижает роль поляризации ДС [12], что увеличивает D_m, с другой — увеличивает количество ионов, входящих в ДС, подвижность которых снижена.

Заключение. Цель данной работы — применение методов макроскопической кинетики, с успехом используемых в теории неравновесных электроповерхностных явлений, к изучению мембранных процессов. Процессы переноса в синтетических ионообменных мембранах имеют гораздо больше общего с неравновесными явлениями в дисперсных системах (особенно концентрированных), чем, например, с процессами в биологических мембранах. Близость свойств объектов и элементарных физических явлений позволяет ожидать, что единый теоретический подход к процессам в мембранах и в дисперсных системах будет полезен для обоих научных направлений.

Предложенная ячеечная модель для расчета коэффициентов диффузии в мембране позволяет дать количественную оценку внутренней поляризации ДС в ионите (т. е. поляризации внутренних неоднородностей и отдельных ионогенных групп в грануле ионита) и рассчитать зависимость их от концентрации электролита, заряда ионов, заряда мембраны и деталей ее геометрического строения (ее неоднородности). Очень существенные для изучаемого предмета факторы — химическая специфика ионов и фиксированных групп, а также растворителя и полимерной матрицы — не могут быть учтены в рамках данного подхода. Влияние этих факторов может быть выявлено на базе комплексных исследований, включающих в себя кинетические измерения (как традиционные для данной области — электропроводности, числа переноса ионов, так и нетрадиционные — электроосмос, гидродинамическая и диффузионная проницаемость), измерения равновесных свойств — обменной емкости, давления набухания и структурные исследования (не только разнообразные методы адсорбционной порометрии, но и малоугловые рентгеновские исследования, дающие наиболее прямую информацию о структуре, в том числе и в набухшем состоянии). Сопоставляя результаты таких исследований с макроскопической теорией, в которой явно учитываются чисто электрические и структурные факторы, можно выделить и идентифицировать влияние специфических факторов.

В области развития макроскопической теории ионитов необходимо прежде всего выявить, какие из получаемых зависимостей являются следствием тонких особенностей модели (например, предположения о чисто диффузном строении ДС) и какие — общими для разнообразных моделей, присущими моделируемой системе (например, само понятие концентрационной поляризации ДС имеет гораздо более широкое применение и более важное значение, чем конкретный вариант теории поляризации диффузного ДС, ибо причиной ее является различие числа переноса ионов в соседних частях системы). Кроме того, полезно проводить расчеты в рамках принятой в данной работе системы приближений, для модели ионита в виде концентрированной дисперсии сферических или цилиндрических частиц. Сложность этих расчетов заключается в том, что интересующий эффект обусловлен поляризацией двойного слоя, которая наиболее сильно проявляется при средних значениях па-

раметров ДС, когда ни один из обычно применяемых приближенных методов не работает или работает плохо. Однако осуществление таких расчетов позволит детализировать представления о влиянии неоднородности ионитов на их свойства.

1. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. — М. : Наука, 1976.—322 с.
2. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. — Киев : Наук. думка, 1972.—208 с.
3. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика.— М. : Мир, 1964.—456 с.
4. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 1. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии. — Коллоид. журн., 1981, **43**, № 3, с. 540—545.
5. *Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д.* Электрохимия гранулированных ионитов. — Киев : Наук. думка, 1972.—180 с.
6. *Гребенюк В. Д.* Электродиализ. — Киев : Техніка, 1976. —159 с.
7. *Pietrzy R. D.* Ion-exchanger-solvent interaction: properties and methodology. — CRC Crit. Revs. Anal. Chem., 1976, **6**, N 2, p. 131—170.
8. *Wierz U., Belzeura L., Weermann D.* Structure of a cation exchange membranes studied by small angle scattering of x-raus. — Ber. Bunsenges. phus. Chem., 1977, **81**, N 12, p. 1201—1204.
9. *Ильин В. А., Позднях Э. Г.* Основы математического анализа : В 2-х ч. — М. : Наука, 1971.— Ч. 1. 600 с.
10. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Теория коллективного электрофореза сферических частиц в приближении Генри. — Коллоид. журн., 1981, **43**, № 6, с. 1061—1067.
11. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Теория расклинивающего давления в концентрированной дисперсии заряженных сферических частиц. 2. Малый поверхностный потенциал (приближение Дебая). — Там же, 1982, **44**, № 3, с. 571—574.
12. *Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.* Электропроводность концентрированных дисперсий с тонким двойным слоем. — Там же, № 4, с. 645—653.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, г. Киев

Поступила
06.12.82

УДК 628.16.067

ВЛИЯНИЕ ζ-ПОТЕНЦИАЛА ЗЕРНИСТОЙ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ НА ЕЕ ЗАДЕРЖИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

Л. А. Кульский, Н. В. Ярошевская

Согласно современной интерпретации, процесс удаления взвешенных и коллоидных примесей при фильтровании воды через зернистую загрузку включает в себя две стадии: транспорт удаляемых частиц к поверхности зерен фильтрующего материала и их закрепление в фильтрующем слое [1, 2].

Транспорт частиц связан с движением воды в зернистом слое и, очевидно, зависит от гидродинамических условий (структурных характеристик загрузки и скорости фильтрования), а также от свойств удаляемых частиц.

Вторая стадия (закрепление) представляет собой физико-химический процесс — адгезию удаляемых частиц к стенкам поровых каналов и зависит от молекулярных сил и взаимодействия двойных электрических слоев.

Адгезия примесей воды в процессе фильтрования рассматривается как результат действия сил Ван-дер-Ваальса [3], при этом отмечено, что процесс сепарации удаляемых частиц зависит от их устойчивости, которая, как известно, связана с ζ-потенциалом.

Влияние ζ-потенциала фильтрующего материала на его задерживающую способность наблюдалось при обработке его полиэлектролитами, солями железа или алюминия [4—8]. Согласно [4, 5], в результате модификации поверхности зерен кварцевопесчаной загрузки соединениями алюминия или железа величина отрицательного ζ-потенциала уменьшается, и может иметь место даже перезарядка поверхности зерен. При этом увеличивается задерживающая способность загрузки по отношению к примесям природных вод. В результате обработки кварцевого песка катионными полиэлектролитами изменялся его ζ-потенциал и способность задерживать примеси [6]. Такая же тенденция была установлена в опытах с диатомитовыми фильтрами [7, 8]. По другим сведениям [9, 10], адсорбция на зернах фильтрующей загрузки с отрицательно заряженной поверхностью катионных полиэлектролитов нейтрализовала заряд, но не оказывала значительного влияния на сепарацию бентонитовой взвеси.

При безреагентной очистке природных вод (удалении отрицательно заряженных примесей) одной из причин большей эффективности горелой породы, по сравнению с кварцевым песком, является меньшее значение ее отрицательного